

DERWENT-ACC-NO: 1999-510970

DERWENT-WEEK: 199943

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Catalyst for exhaust gas
purification - contains
zirconium phosphate layers with
specified interlayer
distance and essential metal
components

PATENT-ASSIGNEE: NISSAN MOTOR CO LTD [NSMO]

PRIORITY-DATA: 1997JP-0253364 (September 18, 1997)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PAGES	PUB-DATE	MAIN-IPC
JP 11090226 A		April 6, 1999	N/A
017	B01J 023/63		

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO
JP 11090226A	N/A	
1997JP-0253364	September 18, 1997	

INT-CL (IPC): B01D053/94, B01J020/10 , B01J020/18 ,
B01J023/40 ,
B01J023/58 , B01J023/63

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 11090226A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - Catalyst for exhaust gas purification contains
layers of zirconium
phosphate with interlayer distance of 5-15 Angstrom . The
upper part of the
catalyst contains palladium with platinum and rhodium
dispersed on it. The
component layer of palladium contains 1-30 mol.% of cerium
oxide, 70-98 mol.%

of cerium and activated alumina with any one of neodymium, lanthanum and zirconium.

USE - For purifying exhaust gas released from automobiles, industry, internal combustion engines, etc..

ADVANTAGE - Catalyst improves HC adsorption efficiency, desorption inhibitory effect. Has excellent purification capability of low warm exhaust gas immediately after start of the engine. A temperature rise can be obtained.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/1

DERWENT-CLASS: H06 J04

CPI-CODES: H06-C03; J01-E02D; N02-F02; N03-B02;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-90226

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 0 1 J 23/63

B 0 1 J 23/56

3 0 1 A

B 0 1 D 53/94

20/10

C

B 0 1 J 20/10

20/18

E

20/18

23/40

Z A B A

23/40

Z A B

23/58

A

審査請求 未請求 請求項の数22 OL (全 17 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平9-253364

(22) 出願日

平成9年(1997) 9月18日

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(72) 発明者 山本 伸司

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

(72) 発明者 江藤 智美

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産

自動車株式会社内

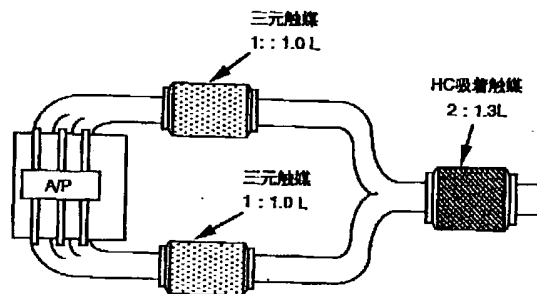
(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】

【課題】 自動車等の内燃機関からエンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中の炭化水素、一酸化炭素及び窒素酸化物の内、特に炭化水素を効率良く浄化することができ、しかも耐久後も低温活性と浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒を提供することを目的とする。

【解決手段】 前記課題は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、炭化水素吸着材が、ケイリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材、又は5Å以上の細孔径/層間距離を有するリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材又はβ-ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒を提供することによって達成される。



評価システム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、炭化水素吸着材が、ケイリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 ケイリン酸ジルコニウムが、5 Åから15 Åの層間距離を有する層状構造のケイリン酸ジルコニウムであることを特徴とする請求項1記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 5 Åから15 Åの層間距離を有するケイリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置することを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 更に、最上部に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層を配置することを特徴とする請求項1～3いずれか項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1～30モル%、セリウムを70～98モル%含むセリウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする請求項1～4のいずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を触媒成分層に、更に、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1～30モル%、ジルコニウムを70～98モル%含むジルコニウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項7】 更に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする請求項1～6のいずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項8】 内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、炭化水素吸着材が、5 Å以上の細孔径/層間距離を有するリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項9】 リン酸ジルコニウムが、次の組成式： $Zr(HPO_4)_2 \cdot mH_2O$ $0 \leq m \leq 8$ で表され、5 Åから30 Åの層間距離を有する層状構造のリン酸ジルコニウムであることを特徴とする請求項8記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項10】 リン酸ジルコニウムが、次の組成式： $HZr_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ $0 \leq n \leq 1.5$ で表され、5 Åから30 Åの細孔径を有する三次元網目状構造を有するリン酸ジルコニウムであることを特徴とする請求項8記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項11】 リン酸ジルコニウムが、5 Å以上の細孔径を有し、P対Zrの割合が2.0以上の非晶質ポリリン酸ジルコニウムあることを特徴とする請求項8の排気ガス浄化用触媒。

【請求項12】 リン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置することを特徴とする請求項8～11のいずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項13】 5 Åから30 Åの細孔径を有するリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置し、更に、最上部に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有する触媒成分層を配置することを特徴とする請求項8～12のいずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項14】 パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1～30モル%、セリウム70～98モル%含むセリウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする請求項8～13のいずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項15】 白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を有する触媒成分層に、更に、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1～30モル%、ジルコニウム70～98モル%含むジルコニウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする請求項8～13のいずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項16】 更に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする請求項8から15いずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項17】 内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、炭化水素吸着材が、β-ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項18】 β-ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置することを特徴とする請求項17記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項19】 β-ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置し、更に、最上部に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分を配置することを特徴とする請求項17又は18記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項20】 パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1～30モル%、セリウムを

70～98モル%含むセリウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする請求項17～19いずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項21】 白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層に、更に、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1～30モル%、ジルコニウムを70～98モル%含むジルコニウム酸化物および活性アルミナが含有されることを特徴とする請求項17～20いずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項22】 更に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする請求項17～21いずれか1項記載の排気ガス浄化用触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、排気ガス浄化用触媒に関し、特に自動車等の内燃機関からエンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中の炭化水素（以下、「HC」と称す）、一酸化炭素（以下、「CO」と称す）及び窒素酸化物（以下、「NO_x」）と称す）のうち、特にHCを効率良く浄化することができ、しかも、耐久後も低温活性と浄化性能に優れた排気ガス浄化用触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、排気ガス浄化用触媒は高温下での耐久性が十分でなく触媒が劣化し浄化能が著しく低下する。このため、エンジン始動直後の低温時に排出される排気ガス中のHC（以下、「コールドHC」と称す。）の低減を目的に、ゼオライトを主成分とした吸着材を用いてHCを一時的に貯蔵し、三元触媒が活性化した後脱離させ、三元触媒で浄化する方法も検討されている。

【0003】かかるゼオライトを主成分としたHC吸着材を用いた発明としては、例えば、特開平7-144119号公報、特開平7-96179号公報、特開平7-88364号公報、等に開示されているものがある。また、リン酸ジルコニウムを触媒成分の担体とした発明としては、例えば、特開平8-281116号公報、等に開示されているものがある。

【0004】特開平8-24655号公報は、自動車内燃機関の排気系の上流に三元触媒を、その下流に前段にゼオライトを主成分としたHC吸着材とその後段に三元触媒を配置した複合触媒を配置し、コールドHC吸着を除去するシステムを提案している。特開平7-96179号公報は、吸着性能と脱離性能に優れた吸着材として、モルデナイトやY型ゼオライト及び両者を混合したHC吸着材を提案している。特開平7-88364号公報は、HC吸着として、耐熱性を改良したZSM5にAgやCdを含有させたHC吸着触媒を提案している。特

開平8-281116号公報は、リン酸ジルコニウム担体にアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素と、更に、貴金属を担持し、酸素過剰雰囲気において窒素酸化物を浄化する排気ガス浄化触媒を提案している。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、前記公報中に記載されたゼオライトを主成分としたHC吸着材を用いた触媒は、HC吸着材の耐熱性が不十分なため、耐久後にはHCの脱離が速まり、脱離HCの浄化を担う三元触媒が活性化する前にHCが脱離しエミッションを悪化させてしまう。そこで、HC脱離の遅延化、あるいは、三元触媒の早期活性化を図るため、高温ガスのバイパス法や三元触媒暖機のための熱交換器等が使用されている。しかし、このような従来装置は、システム構成が複雑化し、しかも、コストが上昇するという問題点があった。また、リン酸ジルコニウムを担体とし、10から30重量%のアルカリ金属、アルカリ土類金属及び希土類元素から選ばれたNO_x吸着材を担持すると、酸素過剰雰囲気中でNO_x吸着触媒として機能するものの、細孔や空隙が小さくなりコールドHC吸着能がなくなる。このような状況に鑑み、耐久性が優れ、吸着効率が高く、しかも、三元触媒が活性化するまでCHを脱離しないHC吸着材が望まれている。

【0006】本発明者らは、上記課題を解決するために研究した結果、層状構造あるいは網目状構造を有するケイリン酸ジルコニウム、5Å以上の細孔径/層間距離を有するリン酸ジルコニウム；又はβ-ゼオライトとリン酸ジルコニウムをHC吸着材として用いることによって、脱離HCの浄化を担う三元触媒が十分に活性化するまで、エンジン始動直後のコールド域で吸着したHCの脱離遅延化が図れることを見出し、本発明に到達した。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明（以下、第一の発明という）の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、排気ガス中のHCの吸着効率を向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化するため、炭化水素吸着材が、ケイリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする。

【0008】第一の発明の好ましい実施態様は、ケイリン酸ジルコニウムが、5Åから15Åの層間距離を有する層状構造のケイリン酸ジルコニウムであることを特徴とする。

【0009】更に第一の発明の好ましい実施態様は、脱離するHCの浄化を促進するため、ケイリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置することを特徴とする。

【0010】更に第一の発明の好ましい実施態様は、更に、脱離するHCの浄化を促進するため、更に、最上部

に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層を配置することを特徴とする。

【0011】更に第一の発明の好ましい実施態様は、パラジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、セリウムを70~98モル%含むセリウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする。

【0012】更に第一の発明の好ましい実施態様は、白金及びロジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層に、更にセリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、ジルコニウムを70~98モル%含むジルコニウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする。

【0013】更に第一の発明の好ましい実施態様は、三元触媒の脱離HC浄化性能を向上するため、更に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする。

【0014】上記のように第一の本発明の排気ガス浄化用触媒としては、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、炭化水素吸着材が、ケイリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする。排気ガス中のコールドHC成分の吸着に適した細孔径と複雑な結晶構造を有するケイリン酸ジルコニウムを用いると、HC吸着効率が向上し、更に、脱離の遅延化が図れる。ケイリン酸ジルコニウムの使用量は、触媒1Lあたり10gから300gが好ましい。ケイリン酸ジルコニウムの使用量が10g未満では吸着性能が充分に発現せず、逆に300重量%を越えても吸着性能は飽和し、経済的にも有効でない。

【0015】また、エンジンから排出されるHC種の分子径分布に適した細孔径分布と、HC保持力の高い細孔構造を形成させるため、ケイリン酸ジルコニウムを、5Åから15Åの層間距離を有する層状構造のケイリン酸ジルコニウムとすることによって、排気ガス中のHCの吸着効率が向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化することができる。

【0016】更に、排気ガス温度の上昇に伴いHCが脱離する際に浄化を促進するため、ケイリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置する。

【0017】更に、排気ガス温度の上昇に伴いHCが脱離する際に浄化を促進するため、ケイリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置し、更に、最上部に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層を配置する。

【0018】また、上記パラジウムを含有する触媒成分層の浄化性能と耐久性を向上し、パラジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、セリウムを70~98モル%含むセリウム酸化物、及び活性アルミナが含有される。セリウム酸化物を含有することによって、酸素吸蔵能の高いセリウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、パラジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、パラジウムの触媒能の低下を抑制できる。かかるセリウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと充分なセリウムの酸素吸蔵作用に起因する添加効果が得られず、100gより多く使用して添加効果は飽和し有効でない。

【0019】更に、パラジウムの耐毒性や浄化性能を向上するため、パラジウムを含有する触媒成分層の上部に、白金、ロジウム、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、ジルコニウムを70~98モル%含むジルコニウム酸化物、及び活性アルミナを含有する触媒成分層が配置される。前記白金が担持される基材としては、白金の耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、酸素吸蔵能の高いセリウム含有ジルコニウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、ロジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、ロジウムの触媒能の低下を抑制できる。セリウム含有量が0.01モル%未満ではZrO₂のみの場合と変わらず、上記した元素のZrO₂のセリウムの酸素吸蔵能による改良効果が現れず、セリウム含有量が30モル%をこえるとこの効果が飽和もしくは逆にBET比表面積や熱安定性が低下する。かかるジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと充分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0020】前記ロジウムが担持される基材としては、ロジウムの耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、耐久後の浄化性能を高めるために、上記ジルコニウム酸化物には、カルシウム及びネオジウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が含有される。係る元素の含有量が0.01モル%未満ではZrO₂のみの場合と変わらず、上記した元素のZrO₂のBET比表面積や熱安定性の改良効果が現れず、逆に含有量が30モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは低下する。かかるジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと充分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0021】また、パラジウムの低温活性を向上するた

め、カリウムやバリウムが含まれる。その含有量は触媒1L中1~40gである。1g未満では、炭化水素類の吸着被毒やパラジウムのシントリングを抑制できず、40gを越えても有為な増量効果が得られず逆に性能を低下させる。

【0022】次に第二の発明について説明する。第二の発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、排気ガス中のHCの吸着効率を向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化するため、炭化水素吸着材が、5Å以上の細孔径/層間距離を有するリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする。

【0023】第二の発明の好ましい実施態様は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスのHCの吸着効率を向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化するため、リン酸ジルコニウムが、次の組成式： $Zr(HPO_4)_2 \cdot mH_2O$ $0 \leq m \leq 8$ で表され、5Åから30Åの層間距離を有する層状構造のリン酸ジルコニウムであることを特徴とする。

【0024】更に第二の発明の好ましい実施態様は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスのHCの吸着効率を向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化するため、リン酸ジルコニウムが、次の組成式： $HZr_2(PO_4)_3 \cdot nH_2O$ $0 \leq n \leq 1.5$ で表され、5Åから30Åの細孔径を有す三次元網目状構造を有するリン酸ジルコニウムであることを特徴とする。

【0025】更に第二の発明の好ましい実施態様は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスのHCの吸着効率を向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化するため、リン酸ジルコニウムが、5Å以上の細孔径を有し、P対Zrの割合が2.0以上の非晶質ポリリン酸ジルコニウムであることを特徴とする。

【0026】更に第二の発明の好ましい実施態様は、脱離するHCの浄化を促進するため、リン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置することを特徴とする。

【0027】更に第二の発明の好ましい実施態様は、脱離するHCの浄化を促進するため、リン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置し、更に、最上部に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた少なくとも一種を含有する触媒成分層を配置することを特徴とする。

【0028】更に第二の発明の好ましい実施態様は、パラジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、セリウム70~98モル%含むセリウム酸化物、活性アルミナが含有されることを特徴とす

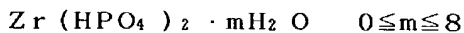
る。

【0029】更に第二の発明の好ましい実施態様は、白金及びロジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を有する触媒成分層に、更に、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、ジルコニウム70~98モル%含むジルコニウム酸化物、活性アルミナが含有されることを特徴とする。

【0030】更に第二の発明の好ましい実施態様は、三元触媒の脱離HCの浄化性能を向上するため、更に、アルカリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする。

【0031】上記のように、第二の発明の排気ガス浄化用触媒としては、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、5Å以上の細孔径/層間距離を有するリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする。排気ガス中のコールドHC成分の吸着に適した細孔径と、複雑な結晶構造を有するリン酸ジルコニウムを用いると、HC吸着効率が向上し、更に、脱離の遅延化が図れる。リン酸ジルコニウムの使用量は、触媒1Lあたり10gから300gが好ましい。リン酸ジルコニウムの含有量が、10g未満では吸着性能が十分に発現せず、逆に300gを越えても吸着性能は飽和し、経済的にも有効でない。

【0032】また、エンジンから排出されるHC種の分子径分布に適した細孔径分布とHC保持力の高い細孔構造を形成させるため、リン酸ジルコニウムが、次の組成式：



で表され、5Åから30Åの層間距離を有する層状構造のリン酸ジルコニウムとすることによって、排気ガス中のHCの吸着効率が向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化することもできる。

【0033】また、エンジンから排出されるHC種の分子径分布に適した細孔径分布と、HC保持力の高い細孔構造を形成させるため、リン酸ジルコニウムが、次の組成式：



で表され、5Åから30Åの細孔径を有す三次元網目状構造を有するリン酸ジルコニウムとすることによって、排気ガス中のHCの吸着効率を向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化することができる。

【0034】また、エンジンから排出されるHC種の分子径分布に適した細孔径分布と、HC保持力の高い細孔構造を形成させるため、リン酸ジルコニウムが、5Å以上の細孔径を有し、P対Zrの割合が2.0以上の非晶質ポリリン酸ジルコニウムとすることによって、排気ガス中のHCの吸着効率を向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化することができる。

【0035】更に、排気ガス温度の上昇に伴いHCが脱

離する際に浄化を促進するため、リン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置する。

【0036】更に、排気ガス温度の上昇に伴いHCが脱離する際に浄化を促進するため、リン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置し、更に、最上部に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層を配置する。

【0037】また、上記パラジウムを含有する触媒成分層の浄化性能と耐久性を向上し、パラジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、セリウムを70~98モル%含むセリウム酸化物、活性アルミナが含有される。セリウム酸化物を含有することによって、酸素吸蔵能の高いセリウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、パラジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、パラジウムの触媒能の低下を抑制できる。かかるセリウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分なセリウムの酸素吸蔵作用に起因する添加効果が得られず、100gより多く使用して添加効果は飽和し有効でない。

【0038】更に、パラジウムの耐被毒性や浄化性能を向上するため、パラジウムを含有する触媒成分層の上部に、白金、ロジウム、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、ジルコニウムを70~98モル%含むジルコニウム酸化物、及び活性アルミナを含有する触媒成分層が配置される。前記白金が担持される基材としては、白金の耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、酸素吸蔵能の高いセリウム含有ジルコニウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、ロジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したとし、ロジウムの触媒能の低下を抑制できる。セリウム含有量が0.01モル%未満では ZrO_2 のみの場合と変わらず、上記した元素の ZrO_2 のセリウムの酸素吸蔵能による改良効果が現れず、セリウム含有量が30モル%をこえるとこの効果が飽和もしくは逆にBET比表面積や熱安定性が低下する。かかるジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0039】前記ロジウムが担持される基材としては、ロジウムの耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、耐久後の浄化性能を高めるために、上記ジルコニウム酸化物には、カルシウム及びネオジウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が

含有される。係る元素の含有量が0.01モル%未満では ZrO_2 のみの場合と変わらず、上記した元素の ZrO_2 のBET比表面積や熱安定性の改良効果が現れず、逆に含有量が30モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは低下する。かかるジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0040】また、パラジウムの低温活性を向上するため、カリウムやバリウムが含まれる。その含有量は触媒1L中1~40gである。1g未満では、炭化水素類の吸着被毒やパラジウムのシタリングを抑制できず、40gを越えても有意な増量効果が得られず逆に性能を低下させる。

【0041】次に第三の発明について説明する。第三の発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、排気ガス中のHCの吸着効率を向上し、しかも、吸着したHCの脱離を遅延化するため、炭化水素吸着材が、 β -ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする。

【0042】第三の発明の好ましい実施態様は、脱離するHCの浄化用触媒を促進するため、 β -ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置することを特徴とする。

【0043】更に第三の発明の好ましい実施態様は、脱離するHCの浄化用触媒を促進するため、 β -ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置し、更に、最上部に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層を配置することを特徴とする。

【0044】更に第三の発明の好ましい実施態様は、パラジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、セリウムを70~98モル%含むセリウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする。

【0045】更に第三の発明の好ましい実施態様は、白金及びロジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層に、更に、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、ジルコニウムを70~98モル%含むジルコニウム酸化物、及び活性アルミナが含有されることを特徴とする。

【0046】更に第三の発明の好ましい実施態様は、三元触媒の脱離HC浄化性能を向上するため、更に、アル

11

カリ金属及びアルカリ土類金属からなる群より選ばれた少なくとも一種が含有されることを特徴とする。

【0047】上記のように、第三の発明の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化において、炭化水素吸着材が、 β -ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材であることを特徴とする。細孔径と細孔構造の異なる β -ゼオライトとリン酸ジルコニウムを組み合わせることによって、排気ガス中のコールドHC成分の吸着に適した細孔径分布を形成できるためHC吸着効率が向上し、更に、吸着したHCが放出され難い複雑な細孔構造を形成できるため脱離の遅延化が図れる。炭化水素吸着材中のリン酸ジルコニウムの含有量は、 β -ゼオライトに対し5重量%から45重量%が好ましく、また、 β -ゼオライトとリン酸ジルコニウムの総使用量は、触媒1Lあたり10gから300gが好ましい。 β -ゼオライトに対するリン酸ジルコニウムの含有量が、5重量%未満では吸着性能が十分に発現せず、逆に45重量%を越えても吸着性能は飽和し、経済的にも有効でない。

【0048】更に、排気ガス温度の上昇に伴いHCが脱離する際に浄化を促進するため、 β -ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置する。

【0049】更に、排気ガス温度の上昇に伴いHCが脱離する際に浄化を促進するため、 β -ゼオライトとリン酸ジルコニウムを主成分とした炭化水素吸着材層の上部に、パラジウムを含有する触媒成分層を配置し、更に、最上部に、白金及びロジウムからなる群より選ばれた一種を含有する触媒成分層を配置する。

【0050】また、上記パラジウムを含有する触媒成分層の浄化性能と耐久性を向上し、パラジウムの脱離HC浄化性能を向上するため、パラジウム含有触媒成分層に、更に、ネオジウム、ランタン及びジルコニウムからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、セリウムを70~98モル%含むセリウム酸化物、活性アルミナが含有される。セリウム酸化物を含有することによって、酸素吸蔵能の高いセリウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、パラジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したものとし、パラジウムの触媒能の低下を抑制できる。かかるセリウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分なセリウムの酸素吸蔵作用に起因する添加効果が得られず、100gより多く使用して添加効果は飽和し有効でない。

【0051】更に、パラジウムの耐被毒性や浄化性能を向上するため、パラジウムを含有する触媒成分層の上部に、白金、ロジウム、セリウム、ネオジウム及びランタンからなる群より選ばれた一種を金属換算で1~30モル%、ジルコニウムを70~98モル%含むジルコニウム酸化物、及び活性アルミナを含有する触媒成分層を配

12

置することができる。前記白金が担持される基材としては、白金の耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、酸素吸蔵能の高いセリウム含有ジルコニウム酸化物が、リッチ雰囲気及びストイキ近傍で格子酸素や吸着酸素を放出し易くなるため、ロジウムの酸化状態を排気ガスの浄化に適したとし、ロジウムの触媒能の低下を抑制できる。セリウム含有量が0.01モル%未満では ZrO_2 のみの場合と変わらず、上記した元素の ZrO_2 のセリウムの酸素吸蔵能による改良効果が現れず、セリウム含有量が30モル%を超えるとこの効果が飽和するが、又は逆にBET比表面積や熱安定性が低下する。かかるジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0052】前記ロジウムが担持される基材としては、ロジウムの耐久性を向上させるため、ジルコニウム酸化物が適切である。特に、耐久後の浄化性能を高めるために、上記ジルコニウム酸化物は、カルシウム及びネオジウムからなる群より選ばれた少なくとも一種の元素が含有される。係る元素の含有量が0.01モル%未満では ZrO_2 のみの場合と変わらず、上記した元素の ZrO_2 のBET比表面積や熱安定性の改良効果が現れず、逆に含有量が30モル%を越えるとこの効果が飽和もしくは低下する。かかるジルコニウム酸化物の使用量は、触媒1Lあたり5~100gである。5g未満だと十分な貴金属の分散性が得られず、100gより多く使用しても改良効果は飽和し有効でない。

【0053】また、パラジウムの低温活性を向上するため、カリウムやバリウムが含まれる。その含有量は触媒1L中1~40gである。1g未満では、炭化水素類の吸着被毒やパラジウムのシンタリングを抑制できず、40gを越えても有意な増量効果が得られず逆に性能を低下させる。

【0054】

【実施例】第一の発明を次の実施例及び比較例により説明する。

【0055】実施例A1

セリウム3モル% (CeO_2 に換算して8.7重量%)、ジルコニウム3モル% (ZrO_2 に換算して6.3重量%)とランタン2モル% (La_2O_3 に換算して5.5重量%)を含有するアルミナ粉末(粉末A)に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末BのPd濃度は8重量%であった。ランタン1モル% (La_2O_3 に換算して2重量%)とジルコニウム32モル% (ZrO_2 に換算して25重量%)を含むセリウム酸化物粉末(粉末C)に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持セリ

13

ウム酸化物 ($\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.32}\text{Ce}_{0.67}\text{O}_x$) 粉末 (粉末D) を得た。この粉末DのPd濃度は3.0重量%であった。上記粉末B1130g、粉末D753gと活性アルミナ117g、硝酸水溶液2000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコージェラト質モノリス担体 (1.0L、400セル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量を200g/L—担体の触媒を得た。パラジウム担持量は320.0g/cf

(11.3g/L) であった (触媒X)。次いで、上記触媒成分担持コージェラト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた (触媒Y)。

【0056】ケイリン酸ジルコニウム (層間距離: 5~10Å) 800g、シリカゾル200gと純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコージェラト質モノリス担体 (1.3L、400セル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量150g/L—担体の触媒を得た (触媒A)。上記粉末B568g、粉末D370g、粉末A42gと活性アルミナ20g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒Aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/L (総重量250g/L—担体) の触媒Cを得た。触媒Cのパラジウム担持量は160.0g/cf (5.65g/L) であった。次いで、上記触媒Cに酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた。

【0057】実施例A2

上記粉末B355g、粉末D231gと活性アルミナ14g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒Aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量60g/L (総重量210g/L) —担体の触媒を得た。触媒パラジウム担持量は100g/cf (3.53g/L) であった (触媒D)。

【0058】Nd10モル%、Ca10モル%、Zr80モル%のジルコニウム酸化物粉末 (粉末E) に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持Nd_{0.1}Ca

14

0.1 Zr_{0.8}O_x粉末 (粉末F) を得た。この粉末FのRh濃度は2.1重量%であった。La1モル%、Ce20モル%、Zr79モル%のジルコニウム酸化物粉末 (粉末G) にジニトロジアンミン酸白金水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持アルミナ粉末 (粉末H) を得た。この粉末HのPt濃度は2.1重量%であった。Nd_{0.1}Ca_{0.1}Zr_{0.8}O_x粉末 (粉末F) を得た。この粉末FのRh濃度は2.1重量%であった。

【0059】上記粉末F167.5g、粉末H167.5gと、ジルコニウム3モル% (ZrO₂に換算して6.3重量%) とを含むアルミナ粉末 (粉末I) 55gと活性アルミナ10g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を前記Pd含有触媒成分層を担持したコージェラト質モノリス担体 (1.0L、400セル) (触媒D) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量40g/L (総コート層250g) —担体の触媒を得た。Rhの担持量は10.0g/cf (0.35g/L)、Ptの担持量は10.0g/cf (0.35g/L) であった (触媒E)。次いで、上記触媒成分担持コージェラト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させ触媒Fを得た。

【0060】比較例A1

ケイリン酸ジルコニウム800gの代わりにZSM5 (Si/2Al=30) 800gを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒Kを得た。

【0061】比較例A2

細孔径3Å~4Åのリン酸ジルコニウムに、バリウムを30重量%と、白金を1重量%を担持とした以外は、実施例A1と同様にして触媒Mを得た。

【0062】比較例A3

粉末A、粉末D、活性アルミナを用いない以外、実施例A1と同様にして触媒Nを得た。

【0063】比較例A4

Pd含有触媒成分層中に粉末A、粉末D、活性アルミナを用いず、更に、粉末Iに白金を担持した粉末HHと粉末Iにロジウムを担持した粉末FFを用いた以外、実施例A2と同様にして触媒Oを得た。

【0064】上記実施例A1~A2及び比較例A1~A4で得られた排気ガス浄化用触媒の仕様を表1に示す。

【0065】

【表1】

触媒仕様一覧

	貴金属量 (g/L)				(g/L)	HC吸着材 (g/L)	
	Pd	Pt	Rh	合計	BaO		
触媒Y	11.3	—	—	11.3	10.0	なし	
触媒C	5.65	—	—	5.65	10.0	ケイリン酸ジルコニウム 5~10A	120
触媒F	3.53	0.35	0.35	4.23	10.0	ケイリン酸ジルコニウム 5~10A	120
触媒K	5.65	—	—	5.65	10.0	ZSM5 5~6A	120
触媒M	5.65	—	—	5.65	45.0	ケイリン酸ジルコニウム 3~4A	120
触媒N	—	—	—	—	0.0	ケイリン酸ジルコニウム 5~10A	120
触媒O	0	0.35	0.35	0.70	10.0	ケイリン酸ジルコニウム 5~10A	120

【0066】試験例

* 後、下記評価条件で触媒活性評価を行った。

前記実施例A1~A2及び比較例A1~A4で得た排気

【0067】

ガス浄化用触媒を、以下の耐久条件により耐久を行った*20

耐久条件

エンジン排気量 3000cc
 燃料 無鉛ガソリン
 触媒入口ガス温度 650℃
 耐久時間 100時間
 入口ガス組成
 CO 0.5±0.1%
 O₂ 0.5±0.1%
 HC 約1100ppm
 NO 1300ppm
 CO₂ 15%

A/F変動 5500回(周期65秒/回)

周期: A/F=14.6 55秒

燃料カット 5秒

リッチ スパイク 5秒

【0068】上記条件で耐久した実施例A1~A2及び ※ムで実施例A3~A5及び比較例A5~A8の触媒を評価した結果を表2に示した。

車両評価

エンジン排気量 日産自動車株式会社製 V型6気筒3.3L

燃料 無鉛ガソリン

評価モード EC (ECE+EUDC)

各実施例、比較例について上記評価条件で測定した評価 ★【0069】

結果(エミッション値)を表2に示す。

★ 【表2】

触媒仕様一覧

	触媒位置		J-FFHC吸着量 (g/Test)	車両エミッション (g/Test)		
	1	2		EC	EUDC	合計
実施例A3	触媒Y	触媒C	0.40	0.761	0.114	0.875
実施例A4	触媒Y	触媒F	0.41	0.762	0.115	0.877
実施例A5	触媒Y	触媒A	0.41	0.764	0.115	0.879
比較例A5	触媒Y	触媒K	0.13	0.893	0.115	1.008
比較例A6	触媒Y	触媒M	0.01	0.902	0.114	1.017
比較例A7	触媒Y	触媒N	0.40	0.913	1.035	1.948
比較例A8	触媒Y	触媒O	0.41	0.928	1.045	1.953

【0070】次に、第二の発明を以下の実施例及び比較例により説明する。

【0071】実施例B1

セリウム3モル% (CeO_2 に換算して8.7重量%)、ジルコニウム3モル% (ZrO_2 に換算して6.3重量%)とランタン2モル% (La_2O_3 に換算して5.5重量%)を含有するアルミナ粉末(粉末A)に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末(粉末B)を得た。この粉末BのPd濃度は8重量%であった。ランタン1モル% (La_2O_3 に換算して2重量%)とジルコニウム3.2モル% (ZrO_2 に換算して2.5重量%)を含むセリウム酸化物粉末(粉末C)に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持セリウム酸化物($\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.32}\text{Ce}_{0.67}\text{O}_x$)粉末(粉末D)を得た。この粉末DのPd濃度は3.0重量%であった。上記粉末B1130g、粉末D753gと活性アルミナ117g、硝酸水溶液2000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼラト質モノリス担体(1.0L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量を200g/L一担体の触媒を得た。パラジウム担持量は320.0g/cf(11.3g/L)であった(触媒X)。次いで、上記触媒成分担持コーゼラト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた(触媒Y)。

【0072】リン酸ジルコニウム($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $m=2$)800g、シカゾル200gと純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼラト質モノリス担体(1.3L、400セル)に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量150g/L一担体の触媒を得た(触媒A)。上記粉末B568g、粉末*

D370g、粉末A42gと活性アルミナ20g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒Aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/L(総重量250g/L一担体)の触媒Cを得た。触媒Cのパラジウム担持量は160.0g/cf(5.65g/L)であった。次いで、上記触媒Cに酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた。

【0073】実施例B2

リン酸ジルコニウム($\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.5$)800g、を用いた以外は、実施例B1と同様にして触媒Dを得た。

【0074】実施例B3

リン酸ジルコニウム($\text{P/Zr}=2.5$ のポリリン酸ジルコニウム)800g、を用いた以外は、実施例B1と同様にして触媒Eを得た。

【0075】実施例B4

$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $m=2$ を600g、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.5$ を200g、を用いた以外は、実施例B1と同様にして触媒Fを得た。

【0076】実施例B5

$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $m=2$ を700g、 $\text{P/Zr}=2.5$ のポリリン酸ジルコニウムを100g、を用いた以外は、実施例B1と同様にして触媒Gを得た。

【0077】実施例B6

$\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $m=2$ を400g、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.5$ を200g、 $\text{P/Zr}=2.5$ のポリリン酸ジルコニウムを200g、を用いた以外は、実施例B1と同様にして触媒Hを得た。

【0078】実施例B7

上記粉末B355g、粉末D231gと活性アルミナ1

19

4g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を触媒Aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量60g/L（総コート量210g）一担体の触媒を得た。パラジウム担持量は100g/cf（3.53g/L）であった（触媒I）。

【0079】Nd10モル%、Ca10モル%、Zr80モル%のジルコニウム酸化物粉末（粉末E）に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持Nd_{0.1}Ca_{0.1}Zr_{0.8}O_x粉末（粉末F）を得た。この粉末FのRh濃度は2.1重量%であった。La1モル%、Ce20モル%、Zr79モル%のジルコニウム酸化物粉末（粉末G）にジニトロジアンミン酸白金水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末（粉末H）を得た。この粉末HのPt濃度は2.1重量%であった。

【0080】上記粉末F167.5g、粉末H167.5gと、ジルコニウム3モル%（ZrO₂に換算して6.3重量%）とを含むアルミナ粉末（粉末I）55gと活性アルミナ10g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を前記Pd含有触媒成分層を担持したコーゼラト質モノリス担体（1.0L、400セル）（触媒I）に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量

20

重量40g/L（総コート層250g）一担体の触媒を得た。Rhの担持量は10.0g/cf（0.35g/L）、Ptの担持量は10.0g/cf（0.35g/L）であった。次いで、上記触媒成分担持コーゼラト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた（触媒J）。

【0081】比較例B1

リン酸ジルコニウム800gの代わりにZSM5（Si/2Al=30）800gを用いた以外は、実施例B1と同様にして触媒Kを得た。

【0082】比較例B2

細孔径3Åから4Åリン酸ジルコニウムに、バリウムを30重量%と、白金を1重量%を担持とした以外は、実施例B1と同様にして触媒Mを得た。

【0083】比較例B3

粉末A、粉末D、及び活性アルミナを用いない以外、実施例B1と同様にして触媒Nを得た。

【0084】比較例B4

Pd含有触媒成分中に粉末A、粉末D、活性アルミナを用いず、更に、粉末Iに白金を担持した粉末HHと粉末Iにロジウムを担持した粉末FFを用いた以外、実施例7と同様にして触媒Oを得た。

【0085】上記実施例B1～B7及び比較例B1～B4で得られた排気ガス浄化用触媒の仕様を表3に示す。

【0086】

【表3】

触媒仕様一覧

	貴金属量 (g/L)				(g/L)	H C 吸着材 (g/L)	
	Pd	Pt	Rh	Total	BaO		
触媒 Y	11.3	—	—	11.3	10.0	なし	
触媒 C	5.65	—	—	5.65	10.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O	120
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	0
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 D	5.65	—	—	5.65	10.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O	0
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	120
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 E	5.65	—	—	5.65	10.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O	0
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	0
						ポリリン酸ジルコニウム	120
触媒 F	5.65	—	—	5.65	10.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O	90
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	30
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 G	5.65	—	—	5.65	10.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O	105
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	0
						ポリリン酸ジルコニウム	15
触媒 H	5.65	—	—	5.65	10.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O	60
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	30
						ポリリン酸ジルコニウム	30
触媒 J	3.53	0.35	0.35	4.23	10.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O	120
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	0
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 K	5.65	—	—	5.65	10.0	ZSM5	120
触媒 M	5.65	1.2	—	6.85	46.0	細孔径 3 Å ~ 4 Å リン酸ジルコニウム	120
触媒 N	—	—	—	—	0.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O 3 Å ~ 4 Å	120
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	0
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 Q	—	0.35	0.35	0.70	10.0	Zr(HPO ₄) ₂ ・2H ₂ O	120
						HZr ₂ (HPO ₄) ₃ ・0.5H ₂ O	0
						ポリリン酸ジルコニウム	0

【0087】試験例

前記実施例 B1 ~ B7 及び比較例 B1 ~ B4 で得た排気
ガス浄化用触媒を、以下の耐久条件により耐久を行った*

耐久条件

エンジン排気量 3000cc
燃料 無鉛ガソリン
触媒入口ガス温度 650℃
耐久時間 100時間
入口ガス組成
CO 0.5 ± 0.1%
O₂ 0.5 ± 0.1%
HC 約 1100ppm
NO 1300ppm
CO₂ 15%

A/F変動

5500回 (周期 65秒/回)
周期: A/F = 14.6 55秒
燃料カット 5秒
リッチ スパイク 5秒

* 後、下記評価条件で触媒活性評価を行った。

【0088】

【0089】上記条件で耐久した実施例 B1 ~ B7 及び※50※比較例 B1 ~ B4 の触媒を用い、図1のシステムで実施

例B8～B15及び比較例B5～B8の触媒を評価し * * * した。

車両評価

エンジン排気量 日産自動車株式会社製 V型6気筒3.3L

燃料 無鉛ガソリン

評価モード EC (ECE+EUDC)

各実施例、比較例について上記評価条件で測定した評価 ※【0090】

結果 (エミッション値) を表4に示す。 ※ 【表4】

触 媒 仕 様 一 覧

	触媒位置		コ-UPHC吸着量 (g/Test)	車両エミッション (g/Test)		
	1	2		EC	EUDC	合 計
実施例B8	触媒Y	触媒C	0.38	0.768	0.114	0.882
実施例B9	触媒Y	触媒D	0.39	0.765	0.115	0.880
実施例B10	触媒Y	触媒E	0.437	0.761	0.115	0.876
実施例B11	触媒Y	触媒F	0.38	0.758	0.114	0.872
実施例B12	触媒Y	触媒G	0.37	0.756	0.115	0.871
実施例B13	触媒Y	触媒H	0.38	0.764	0.114	0.878
実施例B14	触媒Y	触媒J	0.38	0.764	0.114	0.878
実施例B15	触媒Y	触媒A	0.38	0.766	0.114	0.880
比較例B5	触媒Y	触媒K	0.13	0.894	0.113	1.007
比較例B6	触媒Y	触媒M	0.01	0.902	0.114	1.017
比較例B7	触媒Y	触媒N	0.38	0.957	1.045	2.002
比較例B8	触媒Y	触媒O	0.38	0.955	1.046	2.001

【0091】次に、第三の発明を以下の実施例及び比較例により説明する。

【0092】実施例C1

セリウム3モル% (CeO_2 に換算して8.7重量%)、ジルコニウム3モル% (ZrO_2 に換算して6.3重量%)とランタン2モル% (La_2O_3 に換算して5.5重量%)を含むアルミナ粉末 (粉末a) に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持アルミナ粉末 (粉末b) を得た。この粉末bのPd濃度は8重量%であった。ランタン1モル% (La_2O_3 に換算して2重量%)とジルコニウム3.2モル% (ZrO_2 に換算して2.5重量%)を含むセリウム酸化物粉末 (粉末c) に硝酸パラジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pd担持セリウム酸化物 ($\text{La}_{0.01}\text{Zr}_{0.32}\text{Ce}_{0.67}\text{O}_x$) 粉末 (粉末d) を得た。この粉末dのPd濃度は3.0重量%であった。上記粉末b1130g、粉末d753gと活性アルミナ117g、硝酸水溶液2000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコージェラト質モノリス担体 (1.0L、400セル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量を200g/L一担体の★50

★触媒を得た。パラジウム担持量は320.0g/cf (11.3g/L) であった (触媒x)。次いで、上記触媒成分担持コージェラト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた (触媒y)。

【0093】 β -ゼオライト500g、リン酸ジルコニウム ($\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $m=2$) 300g、シリカゾル200gと純水1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液をコージェラト質モノリス担体 (1.3L、400セル) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量150g/L一担体の触媒を得た (触媒a)。上記粉末b568g、粉末d370g、粉末a42gと活性アルミナ20g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を上記触媒aに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。この作業を2度行い、コート量重量100g/L (総重量250g/L一担体) の触媒cを得た。触媒cのパラジウム担持量は160.0g/cf (5.65g/L) であった。次いで、上記触媒cに酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた。

25

【0094】実施例C2

β -ゼオライト500g、リン酸ジルコニウム ($\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.5$) 300g、を用いた以外は、実施例C1と同様にして触媒dを得た。

【0095】実施例C3

β -ゼオライト500g、リン酸ジルコニウム ($\text{P/Zr}=2.5$ のポリリン酸ジルコニウム) 300g、を用いた以外は、実施例C1と同様にして触媒eを得た。

【0096】実施例C4

β -ゼオライト500g、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$, $m=2$ を200g、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.5$ を100g、を用いた以外は、実施例C1と同様にして触媒fを得た。

【0097】実施例C5

β -ゼオライト500g、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m=2$)を200g、P対Zrの割合が2.5のポリリン酸ジルコニウムを100g、を用いた以外は、実施例C1と同様にして触媒gを得た。

【0098】実施例C6

β -ゼオライト500g、 $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ($m=2$)を100g、 $\text{HZr}_2(\text{PO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=0.5$ を100g、P対Zrの割合が2.5のポリリン酸ジルコニウムを100g、を用いた以外は、実施例C1と同様にして触媒hを得た。

【0099】実施例C7

β -ゼオライト500g、ケイリン酸ジルコニウムを300gを用いた以外は実施例C1と同様にして触媒iを得た。上記粉末b355g、粉末d231gと活性アルミナ14g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を触媒Iに付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量60g/L (総コート量210g) 一担体の触媒を得た。パラジウム担持量は100g/cf (3.53g/L)であった (触媒j)。

【0100】Nd10モル%、Ca10モル%、Zr80モル%のジルコニウム酸化物粉末 (粉末e) に硝酸ロジウム水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Rh担持Nd_{0.1}Ca_{0.1}Zr_{0.8}O_x粉末 (粉末f) を得た。この粉末F

26

のRh濃度は2.1重量%であった。La1モル%、Ce20モル%、Zr79モル%のジルコニウム酸化物粉末 (粉末g) にジニトロジアンミン酸白金水溶液を含浸し、150℃で12時間乾燥した後、400℃で1時間焼成して、Pt担持アルミナ粉末 (粉末h) を得た。この粉末hのPt濃度は2.1重量%であった。

【0101】上記粉末f167.5g、粉末h167.5gと、ジルコニウム3モル% (ZrO_2 に換算して6.3重量%) とを含むアルミナ粉末 (粉末i) 55gと活性アルミナ10g、硝酸水溶液1000gを磁性ボールミルに投入し、混合・粉砕してスラリーを得た。このスラリー液を前記Pd含有触媒成分層を担持したコージェラト質モノリス担体 (1.0L、400セル) (触媒j) に付着させ、空気流にてセル内の余剰のスラリーを除去・乾燥し、400℃で1時間焼成した。コート量重量40g/L (総コート層250g) 一担体の触媒を得た。Rhの担持量は10.0g/cf (0.35g/L)、Ptの担持量は10.0g/cf (0.35g/L)であった。次いで、上記触媒成分担持コージェラト質モノリス担体に酢酸バリウム溶液を付着させた後、400℃で1時間焼成し、BaOとして10g/Lを含有させた (触媒k)。

【0102】比較例C1

β -ゼオライト ($\text{SiO}/2\text{Al}=25$) 800gを用いた以外は、実施例1と同様にして触媒lを得た。

【0103】比較例C2

粉末a、粉末d、及び活性アルミナを用いない以外、実施例C1と同様にして触媒nを得た。

【0104】比較例C3

Pd含有触媒成分中に粉末a、粉末d、及び活性アルミナを用いず、更に、粉末iに白金を担持した粉末hhと粉末iにロジウムを担持した粉末ffを用いた以外、実施例C7と同様にして触媒oを得た。

【0105】比較例C4

3Å~4Åの細孔径のリン酸ジルコニウム800gを用いた以外は、実施例C1と同様にして触媒pを得た。

【0106】上記実施例C1~C7及び比較例C1~C4で得られた排気ガス浄化用触媒の仕様を表5に示す。

【0107】

【表5】

触媒仕様一覧

	貴金属量 (g/L)				(g/L)	H C 吸着材 (g/L)	
	Pd	Pt	Rh	合計	BaO		
触媒 Y	11.3	—	—	11.3	10.0	なし	
触媒 c	5.65	—	—	5.65	10.0	β -ゼオライト	75
						$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	45
						$HZr_2(HPO_4)_3 \cdot 0.5H_2O$	0
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 d	5.65	—	—	5.65	10.0	β -ゼオライト	75
						$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0
						$HZr_2(HPO_4)_3 \cdot 0.5H_2O$	45
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 e	5.65	—	—	5.65	10.0	β -ゼオライト	75
						$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	0
						$HZr_2(HPO_4)_3 \cdot 0.5H_2O$	0
						ポリリン酸ジルコニウム	45
触媒 f	5.65	—	—	5.65	10.0	β -ゼオライト	75
						$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	30
						$HZr_2(HPO_4)_3 \cdot 0.5H_2O$	15
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 g	5.65	—	—	5.65	10.0	β -ゼオライト	75
						$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	30
						$HZr_2(HPO_4)_3 \cdot 0.5H_2O$	0
						ポリリン酸ジルコニウム	15
触媒 h	5.65	—	—	5.65	10.0	β -ゼオライト	75
						$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	15
						$HZr_2(HPO_4)_3 \cdot 0.5H_2O$	15
						ポリリン酸ジルコニウム	15
触媒 k	3.53	0.35	0.35	4.23	10.0	β -ゼオライト	75
触媒 l	5.65	—	—	5.65	10.0	ケイリン酸ジルコニウム	15
触媒 n	—	—	—	—	0.0	β -ゼオライト	75
						$Zr(HPO_4)_2 \cdot 2H_2O$	45
						$HZr_2(HPO_4)_3 \cdot 0.5H_2O$	0
						ポリリン酸ジルコニウム	0
触媒 o	—	0.35	0.35	0.70	10.0	β -ゼオライト	75
触媒 p	5.65	—	—	—	46.0	ケイリン酸ジルコニウム	45
						細孔径 3 Å ~ 4 Å シリカ	120

【0108】試験例

前記実施例C1~C7及び比較例C1~C4で得た排気
ガス浄化用触媒を、以下の耐久条件により耐久を行った*

耐久条件

エンジン排気量	3000cc
燃料	無鉛ガソリン
触媒入口ガス温度	650℃
耐久時間	100時間
入口ガス組成	CO 0.5±0.1%
	O ₂ 0.5±0.1%
	HC 約1100ppm
	NO 1300ppm
	CO ₂ 15%
A/F変動	5500回(周期65秒/回)
	周期: A/F=14.6 55秒
	燃料カット 5秒
	リッチ スパイク 5秒

* 後、下記評価条件で触媒活性評価を行った。

【0109】

【0110】上記条件で耐久した実施例C1~C7及び※50※比較例C1~C4の触媒を用い、図1のシステムで実施

例C8～C15及び比較例C5～C7の触媒を評価し * *た。

車両評価

エンジン排気量 日産自動車株式会社製 V型6気筒3.3L

燃料 無鉛ガソリン

評価モード EC (ECE+EUDC)

各実施例、比較例について上記評価条件で測定した評価 ※【0111】

結果(エミッション値)を表6に示す。 ※【表6】

触 媒 仕 様 一 覧

	触媒位置		J-4HC吸着量 (g/Test)	車両エミッション (g/Test)		
	1	2		BC	EUDC	合 計
実施例C8	触媒y	触媒c	0.42	0.763	0.112	0.875
実施例C9	触媒y	触媒d	0.43	0.760	0.111	0.871
実施例C10	触媒y	触媒e	0.43	0.757	0.110	0.867
実施例C11	触媒y	触媒f	0.41	0.754	0.110	0.864
実施例C12	触媒y	触媒g	0.42	0.751	0.112	0.863
実施例C13	触媒y	触媒h	0.42	0.759	0.110	0.868
実施例C14	触媒y	触媒k	0.43	0.759	0.111	0.870
実施例C15	触媒y	触媒a	0.43	0.760	0.112	0.872
比較例C5	触媒y	触媒l	0.40	0.773	0.113	0.886
比較例C6	触媒y	触媒n	0.42	0.964	1.018	1.982
比較例C7	触媒y	触媒o	0.43	0.967	1.019	1.986

【0112】

【発明の効果】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化性能に優れ、コールドHCを大幅に低減させることができる。

【0113】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に、HC吸着効率や脱離抑制効果を向上し、ケイリン酸ジルコニウムの劣化に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0114】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、温度上昇に起因して脱離するHCを効率良く浄化することができる。

【0115】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、温度上昇に起因して脱離するHCを更に効率良く浄化することができる。

【0116】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、触媒成分の還元起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0117】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、触媒成分の被毒に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0118】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒は、更に低温活性ろ浄化性能を向上し、触媒成分の被毒に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0119】請求項8記載の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化性能に優れ、コールドHCを大幅に低減させること★50

★とができる。

【0120】請求項9記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に、HC吸着効率や脱離抑制効果を向上し、リン酸ジルコニウムの劣化に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0121】請求項10記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に、HC吸着効率や脱離抑制効果を向上し、リン酸ジルコニウムの劣化に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0122】請求項11記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、更に、HC吸着効率や脱離抑制効果を向上し、リン酸ジルコニウムの劣化に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0123】請求項12記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、温度上昇に起因するHCを効率良く浄化することができる。

【0124】請求項13記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、温度上昇に起因するHCを効率良く浄化することができる。

【0125】請求項14記載の排気ガス浄化用触媒は、触媒成分の還元起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0126】請求項15記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、触媒成分の被毒に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0127】請求項16記載の排気ガス浄化用触媒は、

更に低温活性や浄化性能を向上し、触媒成分の被毒に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0128】請求項17記載の排気ガス浄化用触媒は、内燃機関から排出されるエンジン始動直後の低温排気ガスの浄化性能に優れ、コールドHCを大幅に低減させることができる。

【0129】請求項18記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、温度上昇に起因して脱離するHCを効率良く浄化させることができる。

【0130】請求項19記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、温度上昇に起因して脱離するHCを効率良く浄化させることができる。

【0131】請求項20記載の排気ガス浄化用触媒は、触媒成分の還元に起因する触媒性能の低下を抑制でき

る。

【0132】請求項21記載の排気ガス浄化用触媒は、上記効果に加えて、触媒成分の被毒に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

【0133】請求項22記載の排気ガス浄化用触媒は、更に低温活性や浄化性能を向上し、触媒成分の被毒に起因する触媒性能の低下を抑制できる。

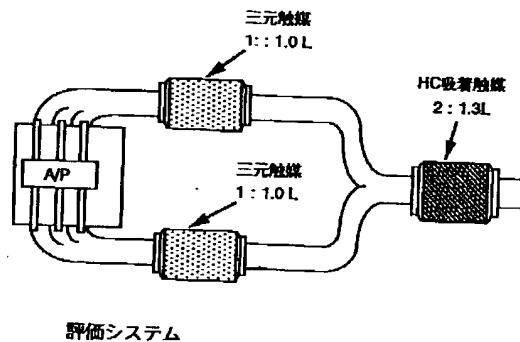
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の触媒を評価するために用いたエンジンの排気系をシステム図である。

【符号の説明】

- 1 三元触媒
- 2 HC吸着触媒

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶

B01J 23/58

識別記号

F I

B01D 53/36

102H

104Z